19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) No de publication : (A n'utiliser que pour le classement et les commandes de reproduction.)

2.102.113

21 N° d'enregistrement national :

71.28930

(A utiliser pour les paiements d'annuités, les demandes de copies officielles et toutes autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1re PUBLICATION

(22) (41)	Date de dépôt Date de la mise à la disposition du	6 août 1971, à 15 h 39 mn.
	public de la demande	B.O.P.I. — «Listes» n. 14 du 7-4-1972.
(51)	Classification internationals (Int. CL)	A 61 L 7/00//C 09 ~ 42/00

- (71) Déposant : GAF CORPORATION, résidant aux États-Unis d'Amérique.
- Titulaire: *Idem* (71)
 (74) Mandataire: Cabinet Regimbeau, Corre, Paillet & Martin.
- Nouveaux semi-esters formateurs de pellicule.
- (72) Invention de :
- 33 32 31 Priorité conventionnelle : Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 7 août 1970, n. 62.191 aux noms de Donald Henry Lorenz et Kent John Valan.

La présente invention concerne l'application de certains semi-esters de poly(éther de butyle et de vinyle/anhydride
maléique) comme résines formatrices de pellicules dans des préparations cosmétiques pour la chevelure et autres préparations
5 similaires telles que des pulvérisations en aérosols pour cheveux, agents de conditionnement pour cheveux, lotions fixatives
de la chevelure, etc. Plus particulièrement, la présente invention concerne l'application du semi-ester éthylique de poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride ma10 léique) comme résine formatrice de pellicule dans des préparations cosmétiques pour cheveux et préparations similaires. Ces
résines présentent une adhérence et un pouvoir de "tenue" excellents et également elles ne présentent pas d'odeur désagréable.

On a couramment utilisé un certain nombre de polymères synthétiques comme agents formateurs de pellicules dans des pulvérisations pour cheveux, lotions de fixation des ondulations de la chevelure, agents de conditionnement pour cheveux, etc, la fonction de ces polymères synthétiques étant généralement de contribuer à donner du "corps" et conférer un pouvoir de tenue aux fixatifs pour cheveux. Bien que le phénomène de tenue des pulvérisations pour cheveux et lotions fixatives de la chevelure ne soit pas très bien défini, on pense que dans les pulvérisations pour cheveux, un globule de polymère maintient ensemble plusieurs fibres de kératine de sorte qu'il produit la tenue nécessaire des cheveux en place. De façon similaire dans les lotions de fixation et de conditionnement, les polymères sont déposés à la surface du cheveu et, à nouveau, plusieurs mèches de cheveux adhèrent ensemble. Dans les deux cas précédents on peut voir que l'adhérence du polymère aux cheveux est un facteur très important qui influence l'utilité d'un polymère ou d'une résine synthétique particuliers dans une préparation pour cheveux.

En plus d'une bonne adhérence et des propriétés de tenue, pour qu'une résine de pulvérisation pour la chevelure soit réellement efficace, elle doit aussi n'être pas trop raide de fa-55 çon à ne pas donner à la coiffure un aspect qui n'est pas naturel.

De nombreux polymères ou résines synthétiques qui sont couramment utilisés dans les pulvérisations pour cheveux, lotions

fixatives des ondulations, agents de conditionnement pour cheveux, etc. forment des pellicules qui sont bien trop dures et de ce fait confèrent à la chevelure une apparence raide et non naturelle. En outre, ces polymères et résines synthétiques don-5 nent lieu parfois à la formation excessive d'écailles et se détachent, et rendent les compositions qui contiennent ces résines non satisfaisantes du point de vue industriel. Une autre propriété désirable pour un polymère ou une résine synthétiques qui doit être utilisée comme agent formateur de pellicule utilisable dans 10 des pulvérisations pour cheveux, lotions de fixation des ondulations, agents de conditionnement pour cheveux, etc, est la stabilité à l'humidité, c'est-à-dire l'aptitude à tenir les cheveux même à des taux d'humidité élevés. Certains de ces polymères ou résines synthétiques qui fournissent une apparence plus naturelle 15 n'ont pas un pouvoir de tenue satisfaisant à des taux d'humidité élevés et par conséquent sont inacceptables pour l'application dans les régions du pays qui se caractérisent par des taux d'humidité relative relativement élevés.

Bien qu'il y ait un certain nombre de polymères et ré20 sines synthétiques qui présentent toutes les propriétés ci-dessus, à savoir, un pouvoir d'adhérence et de tenue élevée, stabilité à l'humidité et un aspect naturel, bien d'autres composés qui, autrement seraient utiles ont les propriétés esthétiquement indésirables de raidir la chevelure et une odeur délétère. Puisque
25 ces composés doivent être utilisés dans des préparations cosmétiques, l'odeur est une propriété très importante des agents formateurs de pellicule. Ceci a créé une demande en vue de la
mise au point de polymères et résines synthétiques qui présentent les attributs désirables de bons polymères pour pulvérisa30 tion sur la chevelure et qui soient exempts de l'odeur délétère de nombreuses résines et polymères synthétiques antérieurement
utilisés.

Or, la Demanderesse a maintenant découvert que les semi-esters méthylique et éthylique de poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique) sont précieux comme agents formateurs de pellicule dans les pulvérisations pour cheveux, lotion de fixation des ondulations, agents de conditionnement de la chevelure, etc., et que ces résines synthétiques pré-

sentent une remarquable stabilité à l'humidité et des propriétés de tenue de la chevelure, sans odeur esthétiquement désagréable.

La présente invention fournit des compositions cosmétiques comprenant les semi-esters méthylique ou éthylique de 5 poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique) comme résine formatrice de pellicule, ainsi qu'un procédé pour pulyériser la chevelure utilisant de semblables compositions. Les semi-esters méthylique et éthylique de poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique pré-10 sentent une substantivité améliorée pour la chevelure, c'est-àdire que ces résines sont adsorbées sur la surface kératinique au moins aussi uniformément et de façon continue que celles des résines synthétiques et polymères qui présentent toutes les propriétés désirables des résines pour pulvérisation de la che-15 velure, sauf en ce qui concerne leur odeur, comme pour les monoesters alcoyliques de poly(éther de méthyle et de vinyle/acide maléique), etc. En plus de ces propriétés désirables, les semiesters méthylique et éthylique de poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique) ont une odeur ac-20 ceptable. Ceci est important parce que ces résines formatrices de pellicules sont utilisées dans des formules cosmétiques industrielles telles que des pulvérisations pour cheveux, lotions de fixation des ondulations, agents de conditionnement pour cheveux, etc. Si on utilise des composés qui ont une odeur indési-25 rable, on doit ajouter des parfums ou autres produits odorants en grande quantité pour masquer l'odeur.

En appliquant un polymère dont l'odeur n'est pas désagréable, on peut composer une préparation pour les soins de la chevelure sans utiliser de grandes quantités de parfums. Ceci 30 confère un avantage économique considérable sur les résines formatrices de pellicule de la technique antérieure puisque l'on n'a pas à utiliser de coûteux parfums pour masquer le produit final. Les compositions sont également stables à l'entreposage.

Les polymères et résines synthétiques qui sont utili-35 sés dans les compositions et le procédé perfectionné selon la présente invention ont la formule récurrente :

10

20

30

35

dans laquelle R représente un groupe n-butyle et isobutyle, et R₁ un groupe méthyle ou éthyle.

Comme il est indiqué par la formule précédente, les semi-esters selon la présente invention se préparent par estérification soit de poly(éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique) soit de poly(éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique) soit avec de l'alcool éthylique soit avec de l'alcool 15 méthylique. Les résines de bases qui sont précieuses pour la production des nouveaux semi-esters selon la présente invention, c'est-à-dire l'éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique ou l'éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique se préparent par copolymérisation en présence de radicaux libres.

Pour être utiles comme résine de base pour les semiesters selon la présente invention, les résines d'éther de nbutyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique doivent avoir une viscosité intrinsèque comprise entre 0,1 et 3,0, telle que déterminée sur une solution de 1 gramme du copolymère et de 25 100 ml de méthyl-éthyl-cétone à 25°C. La gamme préférée pour la viscosité intrinsèque est comprise entre 0,1 et 1,0. Les résines obtenues conformément au procédé brièvement esquissé ci-dessus présentent une viscosité intrinsèque qui est comprise dans la gamme désirée.

Comme il a été établi ci-dessus, les semi-esters d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique se préparent par la réaction de la résine de base avec un excès de méthanol ou d'éthanol qui fonctionne à la fois comme solvant et comme réactif, avec ou sans utilisation d'un catalyseur.

On a préparé et étudié un certain nombre de semiesters de n-butyle et d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique. Toutefois, seuls les semi-esters méthylique et éthylique présentent de bonnes propriétés de tenue de la chevelure. Les esters

supérieurs ne sont pas appropriés à des applications en pulvérisation pour cheveux parce que les pellicules formées par ces résines sont trop tendres. Bien que l'on puisse appliquer les semiesters soit méthylique soit éthylique de copolymères d'éther de
n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique dans la
composition selon la présente invention, on préfère le semi-ester
éthylique.

Les copolymères selon la présente invention sont solubles dans l'alcool et, neutralisés, ils sont solubles dans 10 l'eau et on peut donc les utiliser dans des pulvérisations pour cheveux et autres compositions cosmétiques similaires contenant une base alcoolique, aqueuse ou hydroalcoolique.

Un autre avantage de l'utilisation des semi-esters d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique
15 dans les fixatifs pour cheveux et préparations cosmétiques similaires est que la chevelure qui est pulvérisée ou traitée de
quelque autre façon avec une composition fixative des cheveux est
facile à peigner et facile à placer sur des rouleaux. En outre,
les lotions de fixation et de conditionnement préparées en utili20 sant les semi-esters selon la présente invention donne une boucle
de cheveux ferme et robuste mais néanmoins aisée à peigner sans
blocage du peigne.

Comme il est indiqué précédemment, les semi-esters selon la présente invention sont directement solubles dans l'alcool et lorsqu'ils sont neutralisés, ils sont solubles dans l'eau. La neutralisation se fait par l'addition d'un équivalent en poids, ou son pourcentage, d'une substance alcaline pour neutraliser chimiquement le fragment acide carboxylique non estérifié du copolymère d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhy-30 dride maléique. La neutralisation est avantageuse dans ce sens qu'elle augmente la solubilité dans l'eau des semi-esters utiles dans les composés nouveaux selon la présente invention. Bien que l'on puisse utiliser un composé alcalin quelconque pour neutraliser les semi-esters utiles dans les compositions selon la présente invention, on préfère les agents de neutralisation suivants du type alcoyl-amine à substitution hydroxyle : aminométhyl propanol, amino-méthyl propane diol, tri-isopropanol amine, etc. Il convient également de noter que si on utilise un

semi-ester non neutralisé dans une composition de pulvérisation pour cheveux, le savon et l'eau ou un shampooing alcalin peuvent aisément éliminer la pellicule sèche de la chevelure.

Comme il a été indiqué ci-dessus, pour des compositions 5 de pulvérisation de la chevelure, le véhicule de base peut être soit aqueux ou alcoolique soit être un mélange d'alcool et d'eau. L'alcool qui est utile pour la base alcoolique ou une portion du système solvant hydro-alcoolique est généralement un monoalcool aliphatique inférieur, par exemple l'éthanol, l'isopropa-10 nol ou le n-propanol, avec une préférence pour l'éthanol. Donc, le solvant alcoolique peut être un alcool éthylique que l'on trouve dans le commerce ou l'industrie ou l'une quelconque des formules d'alcool dénaturé qui sont permises par les lois en vigueur appliquées à la préparation de pulvérisations pour cheveux c'est-à-dire l'une quelconque de celles qui sont données à cet usage dans "Formules pour alcool dénaturé : Partie 212, titre 26 CFR, publication IRS 368". Des formules représentatives rencontrant l'approbation courante que l'on peut utiliser sont par exemple : SDA-40 qui est constituée par 100 litres d'alcool éthylique dénaturé avec 10 g de sulfate de baryum et 1/8 de litre d'alcool butylique tertiaire; SDA-23, qui est constituée de 10 litres d'acétone pour 100 litres d'alcool éthylique et SDA-23 H qui est constituée par 8 litres d'acétone et 1,5 litre de méthyl-éthyl-cétone pour 100 litres d'alcool éthylique.

En plus du copolymère formateur de pellicule à base de semi-esters d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/ anhydride maléique et du solvant présent dans le système, la pulvérisation pour cheveux ou composition similaire peut contenir des quantités secondaires d'autres composants pour leurs buts 30 habituels, par exemple des agents mouillants, des anti-mousse, des agents antibiotiques, des matières colorantes et d'autres adjuvants appropriés qui sont solubles dans le milieu aqueux, alcoolique ou solvant mixte. On peut aussi ajouter des parfums, mais une bien moindre quantité est nécessaire puisque les résines formatrices de pellicules n'ont pas l'odeur déplaisante qui doit être masquée.

Lorsqu'on utilise un système solvant aqueux, alcoolique ou mixte contenant la composition nouvelle selon la présente in-

vention dans une formule de pulvérisation, on peut efficacement utiliser le récipient et l'équipement du type habituel pour aérosols et le propulseur habituel du type pour aérosols. Une solution alcoolique des résines selon la présente invention est 5 compatible avec tous les propulseurs industriellement et couramment utilisés. Donc, le propulseur peut être une matière quelconque que l'on peut utiliser de façon appropriée pour propulser les compositions sur la chevelure, comme des hydrocarbures inférieurs liquéfiés, comme le propane, le n-butane et l'isobutane, 10 et des hydrocarbures chloro-fluorés à bas point d'ébullition définis de façon large comme "Fréons" et leurs équivalents industriels. Ainsi par exemple, on peut faire mention du Freon 11 (trichloro-fluorométhane), du Freon 12 (dichloro-difluorométhane) et du Freon 114 (1,2-dichloro-1,1,2,2-tétrafluoroéthane), et leurs mélanges. 15

Dans une composition du type pour pulvérisation de la chevelure en aérosol, conformément à la présente invention, le propulseur s'applique généralement en quantité comprise entre environ 25 % et environ 65 % en poids, par rapport à la composition totale dans le récipient. Le semi-ester formateur de pellicule constitue entre environ 0,1 % à environ 5 % en poids, le complément étant constitué par l'alcool, l'eau ou un mélange hydro-alcoolique. En outre, la composition de pulvérisation pour cheveux contient généralement une quantité secondaire, c'est-àdire jusqu'à environ 5 % en poids d'un agent tensio-actif et une quantité encore moindre de parfum.

Conformément à l'une des formes préférées de la présente invention, la composition pulvérisable pour cheveux est généralement constituée comme système solvant alcoolique ou 50 hydro-alcoolique mixte. En conséquence, des quantités appropriées des divers composants dans une composition de ce genre sont les suivantes:

	Composants		<u>Quantité</u>	
	Résine de semi-este	r formatrice	de pellicule	0,1 - 5 %
35	Alcool			30 - 70 %
	Propulseur		• • .	25 - 65 %
	Eau		. • •	0 - 25 %

L'application du système solvant et du propulseur est

classique dans la technique de pulvérisation en aérosol.

Des lotions perfectionnées de fixatif et de conditionnement de la chevelure peuvent également être fournies par l'utilisation d'une quantité secondaire, c'est-à-dire entre 0,1 et 5 % en poids des semi-esters formateurs de pellicule base d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique, en présence d'un système aqueux ou hydro-alcoolique mixte. Une lotion fixative et de conditionnement comporte habituellement les composants suivants :

10	Composants	<u>Quantité</u>
	Semi-ester formateur de pellicule	0,1 - 5 %
	Eau .	60 - 90 %
	Alcool	0 - 35 %

Pour l'utilisation dans des lotions de fixatif et de 15 conditionnement, il est préférable, conformément à la présente invention, d'utiliser un semi-ester de poids moléculaire supérieur à base d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/ anhydride maléique. Il convient aussi de signaler que, du fait que l'on doit utiliser le système eau/base les semi-esters de l'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique doivent être neutralisés comme il est indiqué précédemment pour augmenter leur solubilité dans l'eau. Si on utilise des composés de neutralisation du type amine, ces composés fournissent une lotion de consistance crémeuse à la composition. Ceci 25 est vrai, même si on utilise une quantité secondaire de 0,1 à 5 % en poids comme indiqué ci-dessus. On peut ajouter des agents formateurs de gels lorsqu'il est requis d'avoir une consistance analogue à celle d'un gel. Les agents formateurs de gel comprennent la méthyl-cellulose, la carboxy-méthyl-cellulose, des gommes 30 naturelles et le polyvinyl-pyrrolidone et le polyvinyl-pyrrolidone alcoylé.

Comme tel est le cas pour des compositions de pulvérisation en aérosol de la chevelure, les lotions de fixation et de conditionnement peuvent contenir des quantités secondaires d'autres matières classiques facultatives. Celles-ci comprennent des matières telles que des agents conservateurs, des solvants organiques supplémentaires de la lanoline et des dérivés de la lanoline, des agents de lubrification du type silicone, etc. Ici en-

core, tous ces composants facultatifs sont classiques et sont appliqués en quantité secondaire c'est-à-dire inférieure à 2 % en poids. On peut aussi facultativement ajouter des parfums en petite quantité puisqu'il n'y a pas ou que peu d'odeur à masquer.

Comme il a été décrit ci-dessus, les semi-esters formateurs de pellicule à base d'éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle sont solubles à la fois dans les systèmes alcooliques et aqueux utilisés dans les préparations. Pour produire de semblables formules, il est simplement nécessaire de dissoudre le 10 copolymère dans le solvant approprié avec addition antérieure, postérieure ou simultanée des autres composants facultatifs. On peut faciliter la solution du copolymère dans le système solvant par malaxage.

Les compositions nouvelles et le procédé perfectionné 15 selon la présente invention seront illustrés à l'aide des exemples spécifiques qui vont suivre.

EXEMPLE 1

Préparation du copolymère d'éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique comme résine de base.

On prépare une solution en dissolvant 0,9 g de poly-(éther de méthoxy-éthoxyéthyle et de vinyle) présentant un indice K de 45 et 0,15 g de peroxyde de lauroyle dans 100 millilitres de benzène. On ajoute cette solution dans un ballon à résine de 500 ml équipé d'un agitateur, d'un condenseur, d'un 25 thermomètre et d'un entonnoir d'addition à égalisation de pression. On purge l'air du ballon par évacuation et remplissage successifs d'azote. Après avoir établi une pression d'azote légèrement positive, on élève la température à 70°C et on ajoute 25 ml d'une solution préparée par dissolution de 48 g d'éther 30 d'isobutyle et de vinyle, excès de 5 %, et 44,5 g d'anhydride maléique dans 200 ml de benzène. Après une attente de 15 minutes et en laissant atteindre la température à 75°C, on ajoute le complément de la solution en un laps de 1 heure 1/2. L'essai pour la présence d'anhydride maléique est négatif 15 minutes après 35 achèvement de l'addition.

Après refroidissement à la température ambiante, on évapore le benzène de la suspension sous dépression et on porte la fine poudre blanche dans un four à vide jusqu'à obtention d'un

poids constant. Le poids à sec du produit est de 85 g.

On prépare de façon similaire le copolymère d'éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique en remplaçant l'éther d'isobutyle et de vinyle utilisé ci-dessus par 48,0 g d'éther de n-butyle et de vinyle.

EXEMPLE 2

Préparation du semi-ester éthylique d'éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique.

On charge un ballon de 10 litres équipé par un agitateur à turbine actionné par air, d'un condenseur à reflux, d'une
arrivée d'azote, avec 4000 g de poly(éther d'isobutyle et de
vinyle/anhydride maléique) et 4921 g d'alcool éthylique dénaturé
(SD 40) et 10 g de carbonate de lithium. On fait le vide dans
le ballon et on introduit une quantité d'azote suffisante pour
conserver une pression d'azote positive tout au long de la réaction. On chauffe le mélange à 75°C et on conserve à cette température pendant 5 heures. Un échantillon prélevé indique par
analyse infra-rouge que la totalité de l'anhydride a été transformée en semi-ester.

EXEMPLE 3

Préparation du semi-ester éthylique de poly(éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique)

On utilise le processus de réaction de l'exemple 2, à ceci près qu'on remplace le poly(éther d'isobutyle et de vinyle/25 anhydride maléique) utilisé à l'exemple 2 par 4000 g de poly(n-butyle et de vinyle/anhydride maléique). Après une durée de réaction de 5 heures, un échantillon prélevé montre par analyse infra-rouge que la totalité de l'anhydride a été transformé en semi-ester.

On effectue également l'estérification dans les exemples 2 et 3 en l'absence du catalyseur au carbonate de lithium. On applique le même processus à ceci près que la période de chauffage est étendue à 10 heures.

EXEMPLE 4

On prépare une composition de pulvérisation pour cheveux à l'aide des composants suivants :

2 %

		•
	Composants	Quanti té
	Semi-ester éthylique de poly (éther de	
	n-butyle et de vinyle/anhydride maléique)	
	neutralisé avec 5 moles % de 2-amino-2-mé	thyl-
5	1,3-propane diol	2 %
	Alcool éthylique dénaturé (SD 40)	48 %
	Freon 11	25 %
	Freon 12	25 %
	On pulvérise la composition ci-	-dessus en aérosol sur
10	une chevelure humaine avec les résultats	présentés au Tableau I.
	Même sans utiliser de parfum, la composit	tion de pulvérisation en
	aérosol ci-dessus ne présente aucune oder	ır désagréable.
	On pulvérise également sur ver	re la composition en ae-
	rosol ci-dessus pour former une pellicul	e de 0,076 mm d'épais-
15	seur. Les résultats de cet essai sont re	portés au Tableau II.
	EXEMPLE 5	-
	On prépare comme suit une compo	sition de pulvérisation
	en aérosol :	
	<u>Composants</u>	<u>Quanti té</u>
20	Semi-ester éthylique de poly(éther d'iso	-
	butyle et de vinyle/anhydride maléique)	
	neutralisé avec 5 % de 2-amino-2-méthyl-	
	1,3-propane diol	2 %
	Alcool éthylique dénaturé (SD 40)	48 %
25	Freon 11	. 25 %
	Freon 12	25 %
	Pulvérisée sur une chevelure h	umaine, la composition
	ci-dessus ne présente aucune odeur désag	réable et donne les re-
	sultats présentés au Tableau I. On pulvé	rise aussi cette composi-
30	tion sur une plaque de verre pour former	une pellicule de
	0,076 mm d'épaisseur, les résultats étan	t reportes au Tableau II.
	EXEMPLE COMPARATIF 1	
	On prépare comme suit une comp	position de pulverisation
	en aérosol:	
35	Composants	<u>Quantité</u>
	Semi-ester n-butylique de poly(éther de	, . .
	méthyle et de vinyle/anhydride maléique	
	5 % de 2-amino-2-méthyl	•

neutralisé avec 5 % de 2-amino-2-méthyl-

1,3-propane diol

Alcool éthylique dénaturé	(SD 40)	L	84	%
Freon 11	•	2	25	%
Freon 12	-	. 2	25	%

Pulvérisée sur une chevelure humaine, la composition 5 ci-dessus présente une nette odeur déplaisante et donne les résultats présentés au Tableau I. On pulvérise aussi cette composition en aérosol sur une plaque de verre pour former une pellicule de 0,076 mm d'épaisseur, les résultats étant reportés au Tableau II.

	Tableau II.	•					
10	TABLEAU I						
	Etude de tenue des che	veux Exemple co			om- Exemple 4		Exemple 5
	Raideur		très bonn	ıe	bonne	t	rès bonne
	Facilité des boucles		très bonn	re .	bonne	. t	rès bonne
15	Résistance au peigne		modérée		légère	1	égère
	Résidu sur le peigne		modéré		léger	1	éger.
	Résidu sur les cheveux après peignage		léger		nul	t	rès léger
	Maniabilité		bonne		bonne	ъ	onne
20		Т.	ABLEAU II				
	Pellicule de 0,076 mm	Exem	ple com- tif 1.	Ex	emple 4	Ex	emple 5
	Transparence	lége:	r louche	tra	nsparent	tra	nsparent
	Eclat	modé	ré	éle	vé	éle	vé
	Souplesse	soup.	le, robust	plu que	uple, s tendre le com- é ex.1	ten	ple, plus dre que le posé ex.1
	<u>Viscosité</u>	•			•		
	Doigt sec 50 % d'humi- dité relative, 23°C	sec		sec		sec	
	Doigt humide	sec		sec		sec	
	Dureté, crayon nº 25	marqı	ies	mar	ques _.		ques pro- des
	Taches d'eau						
	Aspect immédiat	louch	. e	tra	nsparent	tra	nsparent
	Dispersibilité dans l'eau	diffi caou	icile, tchouteux	trè: cile	diffi-	trè	s difficile
	Aspect par re-séchage	loụci	ne	lége loue	erement che	tra	nsparent
· .	Aptitude au lavage à l'eau Aptitude au lavage par shampooing		icile le	difi trè	ficile s facile	dif trè	ficile s facile

Ainsi qu'il apparaît des résultats présentés aux Tableaux I et II, les semi-esters de poly(éther de n-butyle ou d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique) sont équivalents à ou ont une meilleure tenue et des propriétés de formation de pellicule supérieures à celles d'une autre résine formatrice de pellicule bien connue utile dans les pulvérisations pour cheveux. Les nouveaux semi-esters selon la présente invention ne présentent pas l'odeur désagréable des résines de la technique antérieure.

10

EXEMPLE 6

On prépare comme suit une composition de pulvérisation en aérosol.

	Composants	Quanti té
	Semi-ester éthylique de copolymère d'éther	
15	de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique	
	neutralisé avec 10 moles % de tri-isopropano	l.
	amine	2 %
	Eau	48-%
	Freon 11	25 %
20	n-butane	25 %

Pulvérisée sur la chevelure et sur une plaque de verre, la composition ci-dessus présente pratiquement les mêmes propriétés que les compositions indiquées aux Tableaux I et II. Cette composition n'a également aucune odeur désagréable.

25

EXEMPLE 7

On prépare comme suit une composition de pulvérisation pour cheveux :

	Composants	Quanti té
	Semi-ester éthylique de poly(éther d'iso-	• •
30	butyle et de vinyle/anhydride maléique)	-
	neutralisé avec 5 moles % de 2-amino-2-	
	méthyl-1,3-propane diol	3 %
	Alcool éthylique dénaturé (SD 40)	30 %
	Eau	17. %
35 ·	Freon 11	25 %
	Freon 114	25 %

Pulvérisée sur la chevelure et sur verre, cette composition présente pratiquement les mêmes propriétés que celles des compositions indiquées aux Tableaux I et II. La composition cidessus en outre n'a pas d'odeur désagréable. 1 - Composition cosmétique comportant une base de solvant choisie parmi l'eau, un mono-alcool aliphatique inférieur et un mélange d'eau et de mono-alcool aliphatique infé-5 rieur, et une quantité secondaire d'un copolymère formateur de pellicule caractérisé par le motif structurel récurrent suivant :

dans lequel R est choisi parmi les groupes n-butyle et isobutyle R_1 est choisi parmi les groupes méthyle et éthyle.

- 2 Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère formateur de pellicule est le semi-ester de poly(éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique).
- 20 3 Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère formateur de pellicule est le semi-ester de poly(éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique).
- 4 Composition cosmétique selon la revendication 1, 25 caractérisée en ce qu'elle contient une quantité efficace de propulseur d'aérosol.
 - 5 Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange d'eau et d'un mono-alcool aliphatique inférieur contient un mono-alcool aliphatique inférieur en proportion de 30 à 70 % en poids et l'eau en proportion de 0 à 25 % en poids, le propulseur d'aérosol étant présent en proportion de 25 à 65 % en poids, et le copolymère formateur de pellicule étant présent en proportion de 0,1 à 5 % en poids.
- 6 Composition cosmétique selon la revendication 5, 35 caractérisée en ce que le copolymère formateur de pellicule est neutralisé par une quantité de 0,1 à 5 % en poids d'un agent de neutralisation choisi parmi des alcoylamines hydroxy-substituées.

. 25

7 - Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée en ce que la composition contient additionnellement des quantités secondaires d'un ou de plusieurs composants facultatifs choisis parmi des solvants organiques, des parfums, des plastifiants, des agents tensio-actifs et des agents de lubrification du type silicone.

8 - Procédé de pulvérisation de la chevelure caractérisé en ce qu'il comporte la pulvérisation d'une composition de pulvérisation en aérosol pour cheveux contenant un polymère formateur de pellicule qui comprend l'utilisation d'un copolymère présentant le motif structurel récurrent :

dans lequel R représente un groupe n-butyle ou isobutyle et R₁ représente un groupe méthyle ou éthyle, comme polymère formateur de pellicule.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère formateur de pellicule est le semi-ester éthy-lique de poly(éther de n-butyle et de vinyle/anhydride maléique).

10 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère formateur de pellicule est le semi-ester éthylique de poly(éther d'isobutyle et de vinyle/anhydride maléique).